

ポリマーバッテリーの最新技術

Advanced Technologies for Polymer Battery

監修：小 山 昇 *Supervisor : Noboru Oyama*

1.2 ポリアニリン

1.2.1 はじめに

波戸崎 修^{*1}, 小山 昇^{*2}

ポリアニリンはアニリンの酸化重合より得られる含ヘテロ原子共役系高分子であり、古くから“アニリンブラック”として知られている。最初のポリアニリンの合成は19世紀の半ばに報告され¹⁾、また、その構造や酸化状態に関しては今世紀のはじめから研究が行われてきた²⁾。しかし、ポリアニリンの電子伝導性について当時は顧みられることはなく、ポリアニリンが導電性高分子として科学的・工業的に注目を集めるようになったのは、1970年代後半にポリアセチレンの高い電子伝導性が確認され、他の π 電子共役系を有する高分子も同様に電子伝導性を示す可能性が明らかにされてからである。ポリアセチレンやポリピロールといった導電性高分子と同様に、ポリアニリンの電子伝導性も π 電子共役系の空間的な広がりに基づいている。しかし、これまでの研究より、ポリアニリンは他の導電性高分子と比較して、一風変わった特性を有していることがわかってきた。ポリアセチレンやポリピロール等の導電性高分子では、ポリマーを酸化あるいは還元することにより π 電子共役系の電子密度を変化させ、正電荷あるいは負電荷の電子的キャリアーを生成することにより電子伝導性が発現する³⁾（電気化学ドーピング）。これに対してポリアニリンの場合は、酸化還元ドーピングに加えて、プロトン化により電子伝導性を発現（酸ドーピング）するという、他の導電性高分子には見られない特性を有している⁴⁾。これまでにポリアニリンやその誘導体に対して、ポリマーの酸化・還元、プロトン化、ポリマー鎖のコンフォーメーション等と電子伝導性との関係について盛んに研究がなされてきた。また、他の導電性高分子と比較して、ポリアニリンは導電性状態（ラジカル）における安定性が高く、電池用電極材料、エレクトロクロミック材料、非線形光学材料等への応用が精力的に検討されている。特に、電池用電極材料として、ポリアニリンを正極材料として用いたコイン型のリチウム系電池がコンピュータ用バックアップ電源として実用化された⁵⁾。

1.2.2 ポリアニリンの合成

ポリアニリンの合成は、アニリンモノマーを酸性溶液中で酸化することにより得られる。酸化重合により得られたポリアニリンは、スキーム1に示したように、主にベンゼン環がパラ位で窒素原子で結ばれた構造を有していると考えられている⁶⁾。これまでの多くの実験結果から、ポリアニリンの種々の特性は、ポリアニリンの作製法に大きく影響されることがわかっている。

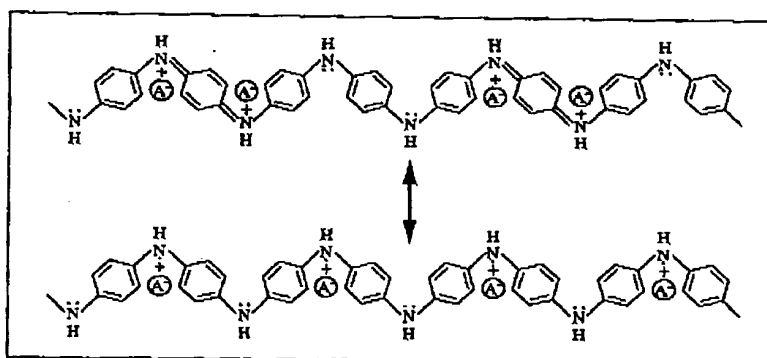
*1 Osamu Hatozaki 東京農工大学 工学部 応用化学科 博士研究員

*2 Noboru Oyama 東京農工大学 工学部 応用化学科 教授

ニリンは、還元状態（ロイコエメラルディン）でうすい黄色であり、酸化状態（エメラルディン）では青色、また、プロトン化されたエメラルディンは緑色である。さらに酸化されると紫色になる。このように、ポリアニリンは酸化還元反応にともない可逆な色変化を起こすので、エレクトロクロミック材料としても研究がされている¹⁹⁾。

1. 2. 4 ポリアニリンの電子伝導性

ポリアニリンは還元状態（ロイコエメラルディン）で絶縁体（ $\sigma \sim 10^{-10} \text{S/cm}$ ）である。電子伝導性を有するポリアニリンは、ポリアニリンの還元体を酸性雰囲気中で酸化（ドーピング）することにより得られる。つまり、ポリアニリンの電子伝導性の発現には、酸化体（イミンサイト）をプロトン化する必要がある⁴⁾。導電性ポリアニリンはラジカルと正電荷をもつ窒素原子とアミン窒素原子が交互に存在するポリセミキノン構造（ポーラロン状態）を有していると推定されている（スキーム4）²⁰⁾。この構造は共鳴により安定化され、全てのモノマーユニットは等価であると考えられる。ラマンスペクトル測定の結果より、プロトン化したエメラルディンは主に若干のキノイド的特性を有したベンゼノイド構造からなっていることが示唆されている²⁰⁾。また、プロトン化したエメラルディンの紫外吸収スペクトルで観察される800nmにピークをもつ吸収（図2）は、価電子帯からポーラロン準位への遷移によると考えられている²⁰⁾。ポリアニリンの導電率は酸性雰囲気下において、ロイコエメラルディンからエメラルディンへの酸化のごく初期段階で急激に高くなる²⁰⁾。このことより、ポリマー鎖上に部分的にでもスキーム4に示すような構造を形成してやることにより、ポリアニリンの電子伝導性が発現されることが考えられる。分子軌道法を用いた計算では、ロイコエメラルディンの酸化に際してバンドギャップの大きさは急激に小さくなり、その後の酸化過程ではその大きさはあまり変化しないことが予想されている²⁰⁾。



スキーム 4 導電性ポリアニリンの構造

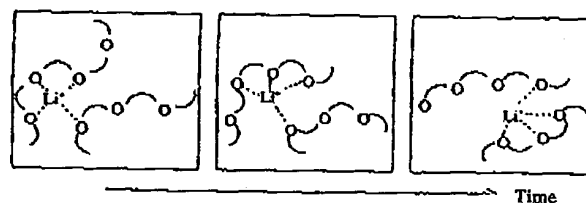


図 1 イオン輸送のモデル

イブのほうが早いうちから多くの研究がなされてきた。しかし最近では実用的見地からゲルタイプのポリマー電解質が多く研究されるようになってきている。

ドライタイプのポリマー電解質はPEO鎖のようなドナー性の高い骨格をもっている。たとえばPEO鎖の場合はエチレンオキシド(EO)の酸素にLiイオンが配位し、PEO鎖の熱運動によりLiイオンが移動してイオンの伝導が起こる。イオン伝導の様子を示したのが図1である。さらに可塑剤を少量混合してポリマーの運動性を上げたものも、本質的にはポリマーの骨格の運動によりイオン伝導すると考えられる。このため少量の可塑剤を含有する系も、ドライタイプのポリマー電解質の改良であり、それらの範疇と考えられる。

ゲルタイプのポリマー電解質はポリマーに対して電解液を多量に含み、本質的には液を介してイオンが伝導するものであるため、ポリマーはゲルの増強的または保液的な役目をするものと理解することができる。このようにゲルタイプのポリマー電解質中のポリマーは、ドライタイプのポリマー電解質中のポリマーとは役割が異なっていると考えられる。

本節ではゲルタイプのポリマー電解質を中心に述べ、ドライタイプのポリマー電解質については次節の「PEO系」で述べる。

1. 2. 2 ゲルタイプのポリマー電解質

ゲルタイプのポリマー電解質は電解液とポリマーにより構成されており、ポリマーが化学結合、水素結合、または分子の絡みなどで三次元的な網目構造を有する膨潤体になっているものである。これらにはポリマー鎖が分子状態で均一に液相に分布した系から分子が凝集して多孔体を形成したものまでであるが、多くはそれらの中間的な状態をとっているものと考えられる。

ゲルタイプのポリマー電解質は、最終的にはポリマーと電解液の2相になっている。その作り方は大きく分けて2つある。電解液とポリマーまたはその前駆体の混合液を種々の方法でゲル化するのが一つの方法である。この場合のゲル化の方法は、①：電解液とは別の溶剤を揮発させてポリマー組成液を濃縮しゲル化する、②：電解液に加熱溶解したポリマー組成液を冷却しゲル化する、③：ポリマー前駆体と電解液が混合溶解した組成液を重合してゲル化する、④：①～③の

2 PEO系

井土秀一*

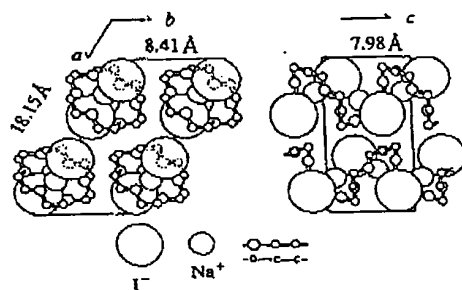
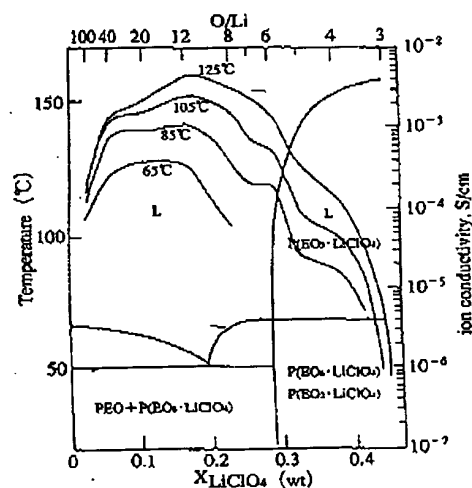
2.1 はじめに

PEO系のポリマー電解質には第4章1節で述べたようにドライタイプとゲルタイプのポリマー電解質がある。ドライタイプについては1975年、P.V.WrightがPEOがナトリウムイオンを伝導することを初めて示したことに始まる¹⁾。PEO系のゲル電解質は1988年の日本特許に開示されている²⁾。現在ではドライタイプの電解質は一般には60℃以上の高温で作動させる電池に使用し、ゲルタイプの電解質は室温以下で使われる民生用用途で用いられる電池に使用することが検討されている。このようにPEO系のゲルタイプの電解質はドライタイプの改良ということで開発が始まったのであるが、それぞれ実用化の面では異なった用途へ向かって開発が進んできた。

本節では、最近までのPEO系のポリマー電解質とこれらの電解質を用いた電池の研究結果を述べる。

2.2 PEO系ドライタイプ電解質のイオン伝導メカニズム

岡村らは図1のように、PEO鎖の酸素原子にナトリウムイオンが配位することによってPEO/ナ

図1 P(EO)₃NaIの結晶構造図2 PEO-LiClO₄の相図とイオン伝導等温線図

* Shuichi Izuchi (株)ユアサコーポレーション 研究開発センター 主幹

トリウムイオン錯体結晶を生成することを明らかにした。図2に示した相図⁴⁾をみると、錯体結晶を生じない酸素/Liイオン比の領域でイオン伝導度が最大になり、さらに図3にみられるようにPEOの融点(60~65℃)付近から大きくイオン伝導度が低下する⁵⁾。これらのことから、アルカリ金属イオンの移動は主にアモルファス領域で起こることが考えられる。渡辺らはイオン伝導度の温度依存性がWLF型の式(1)式)に従うことを図4に示し、誘電緩和時間の温度依存性との比較から分子運動と協同的に起こることを明らかにした⁶⁾。ここで $\sigma(T)$ は絶対温度 T での、 $\sigma(T_0)$ は絶対温度 T_0 でのイオン伝導度を、 T_0 は標準温度、 C_1 、 C_2 はWLF定数をそれぞれ示している。

$$\sigma(T) / \sigma(T_0) = \exp \frac{C_1 (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (1)$$

これらのことからアモルファス状態のポリマー鎖の運動(セグメント運動)がイオン伝導に大きく寄与していることがわかる。

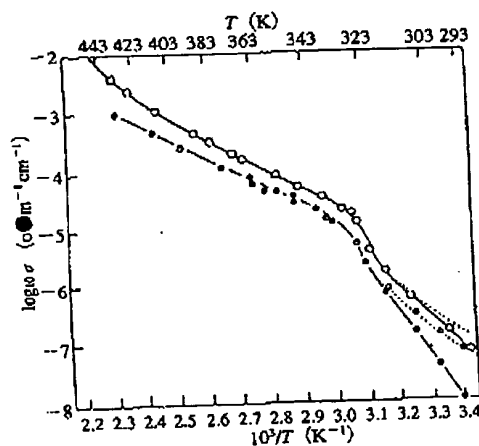


図3 PEO-NaSCNとPEO-Nal (ac 1592Hz) のイオン伝導度
○ PEO/NaSCN
● PEO/Nal

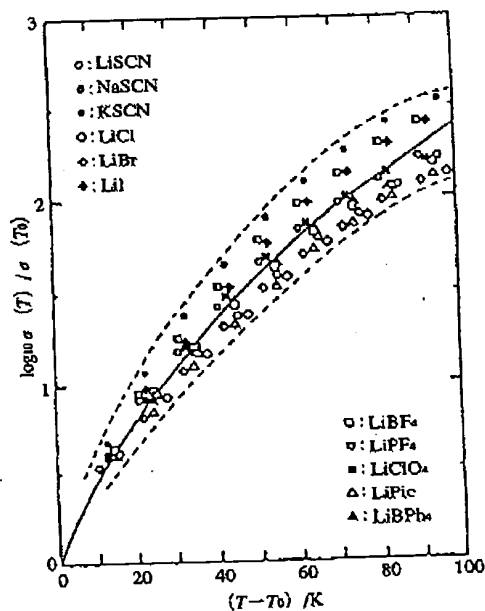


図4 PEO/アルカリ金属のイオン伝導度に対する
WLFプロット
 $T_0 = T_g + 50K$

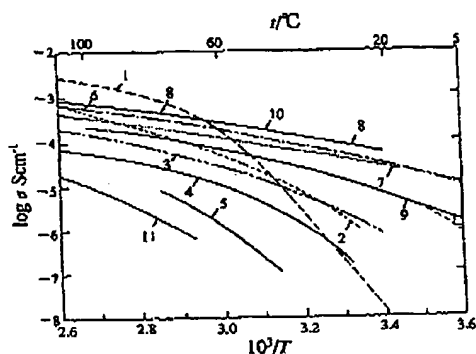


図 5 種々のポリマー電解質のイオン伝導度

1. PEO, LiClO₄ (12/1).
2. PEO, gamma-radiation crosslinked, LiClO₄ (1/8).
3. PPO, LiCF₃SO₃ (9/1).
4. Polyethylene adipate, LiCF₃SO₃ (4/1).
5. Polyethylene succinate, LiBO₂ (6/1).
6. Polyphosphazene ME7P, LiCF₃SO₃ (16/1).
7. Polyphosphazene crosslinked IX MP, LiCF₃SO₃ (32/1).
8. Polysiloxane PMM57 linear, LiClO₄ (25/1).
9. Triol type PEO crosslinked with difunction urethane LiClO₄ (50/1).
10. PEO-PPO-PEO block copolymer crosslinked with trifunctional urethane, LiClO₄ (20/1).
11. Poly (N-methyl arizidine), LiClO₄ 8/1.

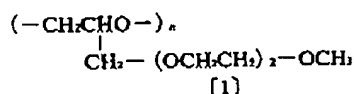
2. 3 PEO系ドライタイプ電解質のイオン伝導度の改良

ポリマー電解質のイオン伝導性を改良するには、ポリマーの結晶化を抑えてセグメント運動を活発にすることが重要である。種々の改良を行った結果をまとめて示したのが図5である。これらの改良は次の2つの改良法としてまとめられる。つまり①架橋による方法（コポリマーを含む）と、②側鎖をつける方法である。他の方法としては③可塑剤の添加、④異種物質のブレンド、⑤塩の改良などの方法が行われてきた。

2. 3. 1 架 橋

架橋することによりPEO鎖間の相互作用が弱められ結晶化が抑制されて、室温以下でのイオン伝導度が増加する。

P.V.WrightらはPEG400またはPEG600を架橋することにより、室温のイオン伝導度が約 3×10^{-4} S/cmに⁹⁾、A.Gandiniらはエチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマーのネットワークが約 10^{-4} S/cmになることを示した¹⁰⁾。本上らは〔1〕の基本構造の3官能プレポリマーを架橋することにより、室温で約 10^{-4} S/cmの伝導度が得られる⁹⁾ことを示した。



架橋する方法はイオン伝導性のみならず、機械的、熱的な面でも改良が行われるため、実用的には非常に重要な方法である。

2. 3. 2 側 鎖

PEO鎖の結晶化を抑えるために、PEOの側鎖を種々の骨格にグラフト化することが行われた。これらのポリマーは一般には櫛型（Comb-like）ポリマーと言われるもので、代表的にはMEEPが

R <日本複写権センター委託出版物・特別扱い>

ポリマーバッテリーの最新技術

1998年7月31日 第1刷発行 定価(本体 57,000円+税)

監修 小山 昇 (T241)
発行者 島 健太郎
発行所 株式会社 シーエムシー
東京都千代田区内神田1-4-2
(コジマビル) 電話03(3298)2061
大阪市中央区内久宝寺町4-3-8
(三陽ビル) 電話06(767)8825

【印刷 株式会社 プリコ】
落丁・乱丁本はお取替いたします。

© N.Oyama 1998

本書の無断複写は、著作権法上での例外を除き、禁じられています。本書は、日本複写権センターへの特別委託出版物(日本複写権センター「出版物の複写利用規程」で定める特別許諾を必要とする出版物)です。本書を複写される場合は、すでに日本複写権センターと包括契約をされている方も、そのつど事前に日本複写権センター(電話03-3269-5784)を通じて当社の許諾を得てください。

弊社ホームページ <http://www.lfnet.or.jp/~cmclinfo/>

ISBN4-88231-221-2 C3054 ¥570006

“Advanced Technologies for Polymer Battery”

English Translation

Advanced Technologies for Polymer Battery

Supervisor: Noboru Oyama

1.2. Polyaniline

By: Osamu Hatozaki ^{*1}, Noboru Oyama ^{*2}

1.2.1. Introduction

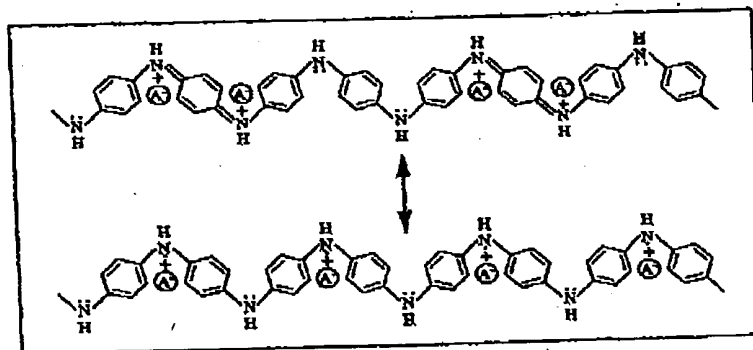
Polyaniline is a conjugated system polymer that contains heteroatom. It is obtained by oxidative polymerization of aniline. The substance has been known as "aniline black" since a long time ago. It was reported that polyaniline was synthesized the first time in the mid-19th century¹⁾. The researches on its structure and oxidation condition have been made since the beginning of this century²⁾. However, the electronic conduction of polyaniline did not attract attention at first. It was only in the latter half of 1970s that polyaniline as a conductive polymer came to attract attention from the scientific and industrial standpoint, that is, after the high electronic conductivity of polyacetylene was confirmed, indicating a possibility of similar electronic conductivity possessed by other polymers with π -electron conjugated system. As in the case of conductive polymers such as polyacetylene and polypyrrole, the electronic conductivity of polyaniline is based on the spatial expansion of π -electron conjugated system. However, the results of researches made up to present indicated a characteristic of polyaniline that is different from that of other conductive polymers. In the case of conductive polymers such as polyacetylene and polypyrrole, etc., the electron conductivity is expressed by transforming the electron density of π -electron conjugated system through oxidation or reduction of polymer and by generation of electronic carrier of positive or negative charge³⁾ (electrochemical doping). On the other hand, polyaniline demonstrates a characteristic that is not observed in other conductive polymers in that the electronic conductivity is expressed by protonation (acid doping) in addition to oxidation-reduction doping⁴⁾. Research on the relation of oxidation/reduction of polymer, protonation, conformation of polymer chain, etc. to the electronic conductivity have been vigorously carried out in regard to polyaniline and its derivatives. Compared with other conductive polymers, polyaniline is highly stable in the conductive condition (radical), indicating its usefulness as battery electrode material, electrochromic material, non-linear optical material, etc. Especially, as the battery electrode material, a coin type lithium battery using polyaniline as the positive pole material was recently put into practice as a backup power source for computer⁵⁾.

^{*1} Osamu Hatozaki; PhD., research fellow at Applied Chemistry Department, Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture & Technology

^{*2} Noboru Oyama; Professor at Applied Chemistry Department, Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture & Technology

1.2.4. Electronic conductivity of polyaniline

Polyaniline is an insulating material ($\sigma \sim 10^{-10}$ S/cm) in reduced condition (leukoemeraldin). Polyaniline that demonstrates electronic conductivity is obtained by oxidation (doping) of the reduced polyaniline in acidic atmosphere. In other words, the oxidant (Imnesite) should be protonated for expression of electronic conductivity of polyaniline⁴⁾. Conductive polyaniline is assumed to possess polysemiquinone structure in which amine nitrogen atom and nitrogen atom having radical and positive charge are alternately present (polaron state) (scheme 4)²⁷⁾. This structure is stabilized by resonance and all the monomer units are considered to be equivalent. The result of Raman spectrometry suggested that protonated emeraldin mainly consists of benzenoid structure that slightly demonstrates quinoidic characteristic²⁸⁾. Furthermore, when protonated emeraldin is investigated by ultraviolet absorption spectrometry, the absorption whose peak is observed at 800 nm (Fig. 2) is considered to be attributable to the transition from the valence electron to polaron level²⁹⁾. In acidic atmosphere, the conductivity of polyaniline rapidly goes up in the initial stage of oxidation from leukoemeraldin to emeraldin¹⁸⁾. Therefore, it is considered that the electronic conductivity of polyaniline is manifested by forming a structure as shown in scheme 4 (even a partial structure will do) over the polymer chain. According to the calculation by molecular orbital method, it is expected that the size of band gap rapidly decreases at the time of oxidation of leukoemeraldin but that not much change occurs in the subsequent oxidation process³⁰⁾.



Scheme 4 Structure of conductive polyaniline

2. PEO system

By: Shuichi Izuchi *

2.1. Introduction

As described in the section 1 of Chapter 4, there are 2 types of polymer electrolytes in the PEO system, that is, dry type and gel type. The dry type was reported first in 1975 when P.V. Wright demonstrated for the first time the conduction of sodium ion by PEO¹⁾. The gel electrolyte of PEO system was disclosed in the Japanese Patent in 1988²⁾. At present, the investigation is going on to generally use the dry type electrolyte for the battery activated at a high temperature of 60°C or more and to use the gel type electrolyte in the private sector where the usage temperature is at the room temperature or lower. As such, the development of PEO system gel type electrolyte started for the purpose of improving the dry type but the development the different direction in view of the practical use. This section describes the results of researches up to present on the PEO system polymer electrolytes and the battery using these electrolytes.

2.2. Ion conduction mechanism of PEO system dry type electrolyte

Okamura et al. demonstrated that PEO/sodium ion complex crystal is generated by coordination of sodium ion in the oxygen atom of PEO chain as shown in Fig. 1. Referring to the phase diagram

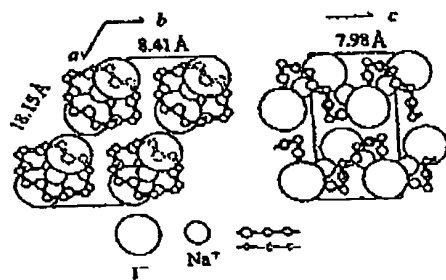


Fig. 1 Crystal structure of P(EO)₃NaI

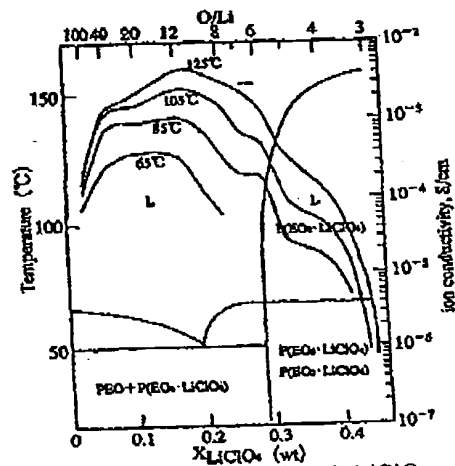


Fig. 2 Phase diagram of PEO-LiClO₄ and ion conduction isothermal curve

* By Shuichi Izuchi; Chief, Research & Development Center, Yuasa Corporation

(Fig. 2)⁴⁾, the ion conductivity became the maximum in the field of oxygen/Li ion ratio range where no complex crystal is generated, and the ion conductivity considerably decreases around the melting point of PEO (60 - 65°C) as shown in Fig. 3¹⁾. These results indicate that the transition of alkaline metal ion mainly occurs in the amorphous region. Watanabe et al. demonstrated that the temperature-dependency of ion conductivity follows the WLF type formula (formula (1); Fig. 4) and indicated on the basis of comparison with the temperature-dependency of dielectric relaxation time that this occurs in cooperation with the molecular movement 5). In the following formula, $\sigma(T_0)$ and T_0 refer to the ion conductivity at the absolute temperature T and the absolute temperature T_0 respectively and T_0 refer to the standard temperature, while C_1 and C_2 refer to WLF constants.

$$\sigma(T) / \sigma(T_0) = \exp \frac{C_1 (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

The above suggests the substantial contribution of the polymer chain movement (segment movement) in the amorphous state to the ion conduction.

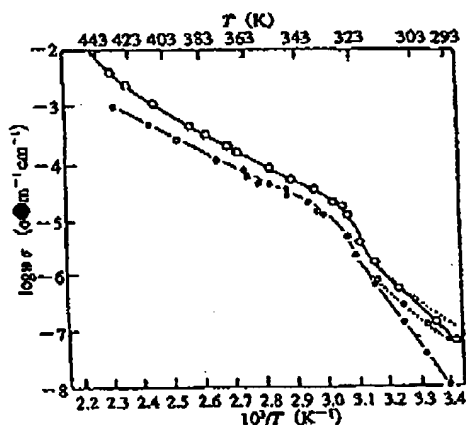


Fig. 3 Ion conductivity of PEO-NaSCN and PEO-NaI (ac 1592 Hz)

-○- PEO/NaSCN
-●- PEO/NaI

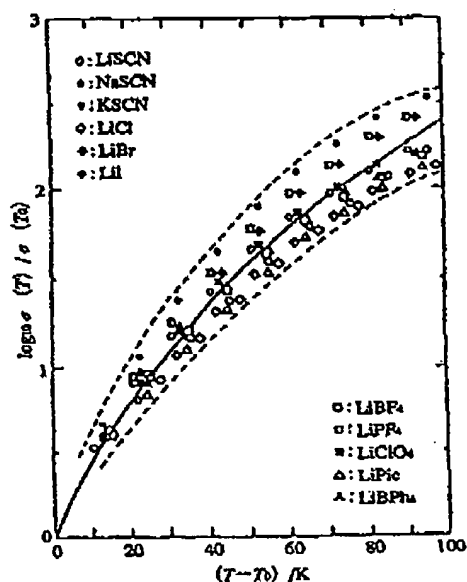
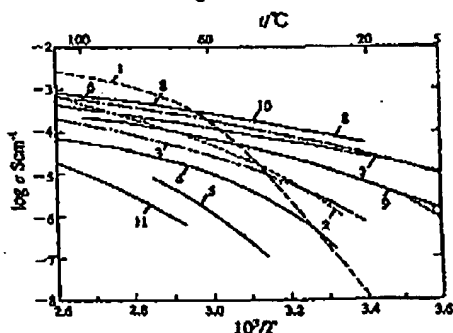


Fig. 4 WLF plot of PEO/alkaline metal to the ion conductivity
 $T_0 = T_g + 50K$

Fig. 5



Ion conductivity of various polymer electrolytes

1. PEO, LiClO₄ (12/1).
2. PEO, gamma-radiation crosslinked, LiClO₄ (1/8).
3. PPO, LiCF₃SO₃ (9/1).
4. Polyethylene adipate, LiCF₃SO₃ (4/1).
5. Polyethylene succinate, LiBO₂ (6/1).
6. Polyphosphazene MB7P, LiCF₃SO₃ (16/1).
7. Polyphosphazene crosslinked 1X MP, LiCF₃SO₃ (32/1).
8. Polysiloxane PMMS7 linear, LiClO₄ (25/1).
9. Triol type PEO crosslinked with difunctional urethane LiClO₄ (50/1).
10. PEO-PPO-PEO block copolymer crosslinked with trifunctional urethane, LiClO₄ (20/1).
11. Poly (N-methyl aziridine), LiClO₄ 8/1.

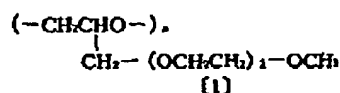
2.3. Improvement of ion conductivity of PEO system dry type electrolytes

It is important to suppress the crystallization of polymer and to enhance the segment movement in order to improve the ion conductivity of polymer electrolytes. Fig. 5 shows the results of various improvements⁴⁾. These improvements are summarized into the following 2 methods: (1) Crosslinking method (including copolymer) and (2) Side chain method. Other methods that have been performed are (3) addition of plasticizer, (4) blending of heterogeneous substance, (5) improvement of salt, etc.

2.3.1. Crosslinking

The interactions between the PEO chains are weakened and crystallization is suppressed by crosslinking. As a result, the ion conductivity is increased at room temperature or lower than that.

P.V. Wright, et al. demonstrated that the ion conductivity at room temperature was increased to about 3×10^{-5} S/cm by crosslinking⁶⁾ while A. Gandini et al. showed that the copolymer network of ethylene oxide and propylene oxide became about 10^{-4} S/cm by crosslinking⁷⁾. Motogami et al. reported that the conductivity of about 10^{-5} S/cm was obtained at the room temperature by crosslinking the 3 functional prepolymers with the basic structure shown in [1].



The method of crosslinking is very important from the utility viewpoint because it is related to not only the ion conductivity improvement but also to the mechanical and thermal improvement.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.